

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-55950

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 47/00
C 08 K 5/09
5/15

識別記号
CAA
CAA

庁内整理番号
6516-4 J

④ 公開 昭和57年(1982)4月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリブタジエン樹脂組成物

① 特 願 昭55-91454

② 出 願 昭55(1980)7月4日

⑦ 発 明 者 大関利男
浦和市白幡1498番地アデカ・ア
ーガス化学株式会社内

⑦ 発 明 者 阿久津光男
浦和市白幡1498番地アデカ・ア
ーガス化学株式会社内

⑦ 発 明 者 園田尚利
浦和市白幡1498番地アデカ・ア

ーガス化学株式会社内

⑦ 発 明 者 田端啓二
浦和市白幡1498番地アデカ・ア
ーガス化学株式会社内

⑦ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社
東京都荒川区東尾久8丁目4番
1号

⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地二丁目11番24
号

⑦ 代 理 人 弁理士 天野泉

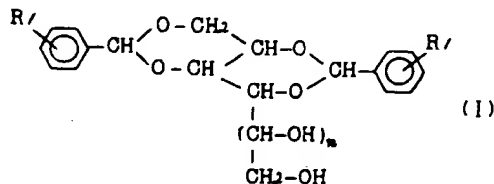
明 細 書

1. 発明の名称

ポリブタジエン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1, 2-結合80%以上、結晶化度5~50%のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン100重量部に対し、次の一般式(I)または(II)で表わされる化合物の少なくとも一種0.001~5重量部を配合してなるポリブタジエン樹脂組成物。



[上記式中、R₁及びR₂はそれぞれ水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示し、nは

0または1を示し、Mは水素原子またはアルカリ金属を示す。]

3. 発明の詳細な説明

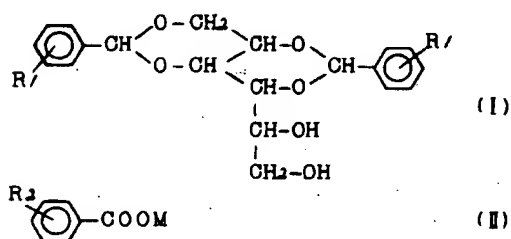
本発明は1, 2-ポリブタジエン樹脂組成物に関し、詳しくは、ジベンジリデンソルビトール類または芳香族カルボン酸類を添加することによつて透明性及び/または加工性の改善された1, 2-ポリブタジエン樹脂組成物に関する。

シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは柔軟性に優れ、密度が小さくまた、無毒性のポリマーであり、しかもゴムと同様の性質も有しているので、架橋、加硫も容易にでき、食品包装用フィルム、ホース、医療用チューブ、各種成形品等の用途に用いられている。

然しながら、結晶化度5~50%の低結晶化度の1, 2-ポリブタジエンは透明性が充分とはいえず、シートを作成した場合白濁した外観を与えるので、フィルム等の透明性を要求される用途に用いる場合はその透明性を改善する必要があつた。また、同樹脂は結晶化温度が低い

為に、その加工時には自然冷却の効果があまり期待できず、長い冷却時間が必要であつたり、場合によつては冷却装置が必要となるなど加工性の劣る欠点があり、低結晶化度のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの透明性を改善し、しかも結晶化温度を上昇させる添加剤の必要性は大きなものがあつた。

本発明者はシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの透明性及び加工性を改善する添加剤について鋭意検討を加えた結果次の一般式(I)または(II)で表わされる化合物の少なくとも一種を添加することにより1, 2-ポリブタジエンの透明性及び/または加工性が著しく改善されることを見出し本発明に到達した。



キシリトールなどがあげられる。

一般式(II)で表わされる化合物としては、安息香酸、*o*-、*m*-または*p*-トルイル酸、4-*o*-3ブチル安息香酸、4-*o*-3オクチル安息香酸、安息香酸ナトリウム、*o*-、*m*-または*p*-トルイル酸ナトリウム、4-*o*-3ブチル安息香酸ナトリウム、4-*o*-3ブチル安息香酸カリウム、4-*o*-3オクチル安息香酸ナトリウム等があげられる。

これらの化合物はポリプロピレン、ポリエチレン等の高結晶性プラスチックの造核剤として知られた化合物であり、高結晶性プラスチックの機械的強度、透明性等を改善することが知られている。しかしながら、高結晶性のプラスチックに有効な造核剤が、結晶化度5~50%の低結晶化度のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの透明性及び/または加工性の改善に有効であるかどうかはまったく予測できないことであつた。

例えば、これらの化合物と同様に高結晶性プ

[上記式中、R₁及びR₂はそれぞれ水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示し、*n*は0または1を示し、Mは水素原子またはアルカリ金属を示す。

上記式(I)または(II)で表わされる化合物についてさらに詳述すると、R₁及びR₂で表わされる炭素数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*o*-2ブチル、*o*-3ブチル、イソブチル、アミル、*o*-3アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、*o*-3オクチルがあげられる。

アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムがあげられる。

従つて一般式(I)で表わされる化合物としては、ジベンジリデンソルビトール、ビス(*o*-、*m*-または*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(*p*-*o*-3ブチルベンジリデン)ソルビトール、ジベンジリデンキシリトール、ビス(*o*-、*m*-または*p*-ベンジリデン)キシリトール、ビス(*p*-*o*-3ブチルベンジリデン)

ラスチックの造核剤として効果のあることが知られている*p*-*o*-3ブチル安息香酸アルミニウム等は低結晶化度のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンにはほとんど効果を示さず場合によつてはむしろ悪影響を及ぼすことすらあり、本発明の添加剤が低結晶化度の1, 2-ポリブタジエンの物性を改善するのは単なる造核効果でないことを示している。

本発明で用いられるシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンは1, 2結合80%以上、好ましくは90%以上を含み、結晶化度5~50%、好ましくは10~40%、分子量約10万以上のポリマーであり、また上記ポリブタジエンと少割合の他の樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等とのブレンド物でも良い。

本発明の組成物に、必要に応じてフェノール系の抗酸化剤0.01~5重量部を添加することによつて酸化安定性を改善することができる。フェノール系抗酸化剤としてはたとえば、2, 6-

ージ-カ3ブチル-p-クレゾール、ステアリル-(3,5-ジ-メチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-カ3ブチルフエニル)プロピオネート、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-カ3ブチル)ベンジルマロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-カ3ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-カ3ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-カ3ブチルフエニル)ブチリツクアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-カ3ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-カ3ブチルフエニル)ブタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-カ3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-カ

チルフエニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-カ3ブチルフエニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-カ3ブチルフエニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-カ3ブチルフエニルサリシレート、2,4-ジ-カ3ブチルフエニル-3,5-ジ-カ3ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-2'-チオビス(4-カ3ブチルフェノール)N1塩、[2,2'-チオビス(4-カ3ブチルフェノール)]-p-カ3ブチルアミンN1塩、(3,5-ジ-カ3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルN1塩等のニツケル化合物類、置換アクリロニトリル類及び2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、トリ

3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-カ3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-カ3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-カ3ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-カ3ブチル-m-クレゾール)などがあげられる。

本発明の組成物に光安定剤を添加することによつてその耐光性をさらに改善することができる。これらの光安定剤としてはたとえば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-α-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3-カ3ブチル-5-メ

ス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)ブタンテトラカルボキシレート等のピペリジン系化合物類等があげられる。

本発明の組成物に硫黄系抗酸化剤を含有させることもできる。硫黄系抗酸化剤としては、たとえば、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオネート)、1,3,5-トリス-β-ステアリルチオプロピオニルオキシエチルイソシアヌレートなどがあげられる。

本発明の組成物に、ホスファイト系の化合物を添加することによつて、耐光性及び耐熱性をさらに改善することができる。このホスファイト系の化合物としては例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ

ス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフエニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-オカ3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₃~₁₅混合アルキル)-4, 4-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4-ブチリデンビス(3-メチル-6-オカ3ブチルフエノール)ジホスファイト、トリス(3, 5-ジ-オカ3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフエニル)ホスファイト、水素化-4, 4-イソプロピリデンジフェノールホリホスファイト、ビス(オクチルフエニル)・ビス[4, 4-ブチリデンビス(3-メチル-6-オカ3ブチルフエノール)]・1, 6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4, 4-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4-

イソプロピリデンビス(2-オカ3ブチルフエノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフエニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1, 3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4, 4-イソプロピリデンビス(2-オカ3ブチルフエノール)・ジ(ノニルフエニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-オカ3ブチルフエニル)ホスファイトなどがあげられる。

その他、必要に応じて、重金屬不活性化剤、金屬石けん、有機燐化合物、可塑剤、充てん剤、顔料、染料、滑剤、エポキシ化合物等を添加することができる。

次に本発明を実施例によつてより詳細に説明する。しかしながら本発明は以下に示す実施例によつて制限を受けるものではない。

実施例 1

結晶化度25%、1, 2結合量92% (モレロ法) のシンジオタクチックポリブタジエ

ン(JSR RB820; 日本合成ゴム) 100重量部に試料化合物0.3重量部を加え、100℃で5分間ロール練り後140℃、50Kg/cm²で5分間プレスし厚さ1mmのシートを作成した。このシートの硬度(Haze Value)を測定した。

結果を表-1に示す。

表 - 1

| 試料化合物 | 硬 度 |
|------------------------------|------|
| 比較例 | % |
| 1-1 な し | 26.5 |
| 1-2 p-オカ3ブチル安息香酸アルミニウム | 24.6 |
| 1-3 フタル酸 | 26.3 |
| 1-4 アジピン酸 | 25.9 |
| 1-5 アジピン酸モノナトリウム | 24.0 |
| 1-6 ジフェニルホスフィン酸ナトリウム | 38.7 |
| 1-7 トリベンジリデンソルビトール | 25.3 |
| 実施例 | |
| 1-1 ジベンジリデンソルビトール | 9.7 |
| 1-2 ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール | 9.2 |
| 1-3 ビス(p-オカ3ブチルベンジリデン)ソルビトール | 8.8 |
| 1-4 ジベンジリデンキシリトール | 12.3 |
| 1-5 安息香酸 | 13.5 |
| 1-6 p-トルイル酸 | 12.8 |
| 1-7 p-オカ3ブチル安息香酸 | 8.0 |
| 1-8 安息香酸ナトリウム | 12.7 |
| 1-9 p-オカ3ブチル安息香酸ナトリウム | 9.4 |

実施例 2

結晶化度35%、1,2結合量96%のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(JSR RB T814;日本合成ゴム)100重量部に対し、試料化合物0.3重量部を加え、実施例1と同様にして厚さ1mmのシートを作成し、靱度を測定した。

その結果を次の表-2に示す

表 - 2

| 試料化合物 | 靱 度 |
|-----------------------------|------|
| 比較例 | % |
| 2-1 な し | 54.8 |
| 2-2 p-カ3ブチル安息香酸アルミニウム | 44.2 |
| 2-3 安息香酸カルシウム | 48.6 |
| 2-4 p-メトキシ安息香酸 | 40.5 |
| 2-5 グルタル酸 | 55.9 |
| 2-6 トリベンジリデンソルビトール | 61.0 |
| 実施例 | |
| 2-1 ジベンジリデンソルビトール | 14.5 |
| 2-2 ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール | 13.2 |
| 2-3 ビス(p-カ3ブチルベンジリデン)ソルビトール | 12.0 |
| 2-4 ジベンジリデンキシトール | 19.8 |
| 2-5 安息香酸 | 22.4 |
| 2-6 p-トルイル酸 | 20.7 |
| 2-7 p-カ3ブチル安息香酸 | 18.2 |
| 2-8 安息香酸ナトリウム | 20.8 |
| 2-9 p-トルイル酸ナトリウム | 21.6 |
| 2-10 p-カ3ブチル安息香酸ナトリウム | 18.9 |

実施例 3

結晶化度14%、1,2結合量90%のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(JSR RB T816;日本合成ゴム)100重量部に対し、試料化合物0.3重量部を加え、実施例1と同様にして厚さ1mmのシートを作成し、靱度を測定した。

その結果を次の表-3に示す。

表 - 3

| 試料化合物 | 靱 度 |
|-----------------------------|------|
| 比較例 | % |
| 3-1 な し | 15.3 |
| 3-2 p-カ3ブチル安息香酸アルミニウム | 15.8 |
| 3-3 無水フタル酸 | 13.0 |
| 3-4 p-メトキシ安息香酸 | 14.7 |
| 3-5 アジピン酸 | 13.3 |
| 3-6 トリベンジリデンソルビトール | 15.0 |
| 実施例 | |
| 3-1 ジベンジリデンソルビトール | 8.6 |
| 3-2 ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール | 7.2 |
| 3-3 ビス(p-カ3ブチルベンジリデン)ソルビトール | 7.2 |
| 3-4 ジベンジリデンキシトール | 9.5 |
| 3-5 安息香酸 | 10.7 |
| 3-6 p-トルイル酸 | 10.0 |
| 3-7 p-カ3ブチル安息香酸 | 9.3 |
| 3-8 安息香酸ナトリウム | 10.2 |
| 3-9 p-カ3ブチル安息香酸ナトリウム | 9.4 |

実施例 4

表 - 4

低結晶化度の1, 2ポリブタジエンの結晶化温度を高めることにより、成形加工時のサイクル時間が短縮でき、その加工性が大巾に改善できる。

本実施例では結晶化度35%、1, 2結合96%のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン(JSR RB T814; 日本合成ゴム)に試料化合物0.3重量部を添加し実施例1と同様にしてシートを作成し、示差熱分析装置によりその結晶化温度を測定した。

その結果を次の表-4に示す。

| 試料化合物 | 結晶化温度 ℃ |
|-----------------------------|------------|
| 比較例 | |
| 4-1 な し | 90 |
| 4-2 p-カ3ブチル安息香酸アルミニウム | 92 |
| 4-3 アジピン酸 | 92 |
| 4-4 安息香酸カルシウム | 89 |
| 4-5 無水フタル酸 | 93 |
| 4-6 トリベンジリデンソルビトール | 89 |
| 実施例 | |
| 4-1 ジベンジリデンソルビトール | 101 |
| 4-2 ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール | 103 |
| 4-3 ビス(p-カ3ブチルベンジリデン)ソルビトール | 103 |
| 4-4 安息香酸 | 98 |
| 4-5 p-トルイル酸 | 99 |
| 4-6 p-カ3ブチル安息香酸 | 101 |
| 4-7 安息香酸ナトリウム | 99 |
| 4-8 p-トルイル酸ナトリウム | 99 |
| 4-9 p-カ3ブチル安息香酸ナトリウム | 102 |